

DEUTSCHES PATENTAMT



## AUSLEGESCHRIFT 1 006 100

G 17265 IVa/22f

ANMELDETAG: 27. MAI 1955

BEKANNTMACHUNG  
DER ANMELDUNG  
UND AUSGABE DER  
AUSLEGESCHRIFT: 11. APRIL 1957

## 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung mattierend wirkender Mittel auf Silicagelbasis, die sich insbesondere für die Verwendung in Lacken eignen und den Glanz der Lacke herabsetzen.

Der Hochglanz, den gewöhnlich klare Lacküberzüge aufweisen, ist bei manchen Verwendungszwecken unerwünscht. So ist beispielsweise in der Möbelindustrie ein Hochglanzüberzug im allgemeinen ein Charakteristikum für billige Waren, während die wertvolleren Möbel einen matten, seidenglanzartigen Überzug aufweisen, der ihre Holzoberfläche, besonders die Maserung, sehr viel besser zur Geltung bringt. Dieser Überzug wird vielfach so erhalten, daß der klare Überzug von Hand mit einem Schleifmittel, z. B. Bimsstein, das mit Öl oder Wasser gemischt ist, bearbeitet wird. Durch diese reibende Behandlung wird ein leichtes Abschleifen erzielt und dadurch die Oberfläche des Überzugs leicht aufgeraut, die Lichtreflexion mehr diffus und die glänzende Oberfläche matt oder stumpf gemacht. Diese Behandlungsweise ist kostspielig und zeitraubend, trotzdem wird das Reiben von Hand noch immer in gewissem Umfang ausgeübt. Derselbe Effekt kann erzielt werden, wenn dem Lack ein geeignetes, mattierend wirkendes Mittel zugesetzt wird.

Das mattierend wirkende Mittel, das in den Lack eingearbeitet wird, rauht den Film mikroskopisch auf, wodurch die Lichtreflexion diffus und der Glanz des Filmes vermindert wird. Diese Mittel können natürlicher oder synthetischer Herkunft sein. Natürlich vorkommende Mittel sind Gummiharze und siliciumhaltige Materialien, wie Diatomeenerde. Diese Materialien weisen gewisse Nachteile auf. Entweder sind sie kostspielig oder sie wirken nicht in befriedigender Weise.

Die synthetischen Materialien bestehen gewöhnlich aus Metallseifen oder feinverteilten siliciumhaltigen Materialien. Einige Metallseifen, z. B. Aluminiumstearat, können nicht in heißem Zustand angewendet werden, da sie bei hohen Temperaturen das Gelieren und die Verfärbung des Filmes begünstigen. Dies verbietet ihre Verwendung bei einer Arbeitsweise, bei der sie heiß zerstäubt werden. Ein anderer Nachteil ist ihre Tendenz, die Lacke wolkig werden zu lassen, wenn sie an einem warmen Ort aufbewahrt werden, was bis zu einem gewissen Grade mit einem Verlust der mattierenden Wirkung verbunden ist. Unter gewissen Bedingungen können die Lacke, denen mattierend wirkende Mittel einverleibt sind, thixotrop sein. Diese Eigenschaft ist bei Mahlgrundmassen unerwünscht, da sie die Entfernung der Mahlgrundmassen aus der Mühle erschwert. Bei Metallseifen ist die Eigenschaft des Gelierens und der Thixotropie besonders stark ausgeprägt.

Verfahren zur Herstellung  
von Silicagel-Mattierungsmitteln

Anmelder:

W. R. Grace & Co., New York, N. Y.  
(V. St. A.)Vertreter: Dr. G. W. Lotterhos  
und Dr.-Ing. H. W. Lotterhos, Patentanwälte,  
Frankfurt/M., Lichtensteinstr. 3Beanspruchte Priorität:  
V. St. v. Amerika vom 27. Mai 1954Luther Oman Young, Baltimore, Md. (V. St. A.),  
ist als Erfinder genannt worden

## 2

Die synthetischen siliciumhaltigen Materialien haben eine weite Verbreitung als mattierend wirkende Mittel gefunden. Jedoch einer der hauptsächlichsten Einwände gegen die mattierend wirkenden Mittel, die zur Zeit im Handel erhältlich sind, ist ihre Tendenz, sich zusammen mit der Lackgrundmasse abzuscheiden und einen harten Kuchen zu bilden, wenn der Lack längere Zeit aufbewahrt wird. Der harte Kuchen muß dann vor Verwendung des Lackes wieder in dem Lack dispergiert werden. Hierzu muß gewöhnlich ein Teil der über der abgesetzten Lackgrundmasse und dem abgesetzten mattierend wirkenden Mittel überstehenden Flüssigkeit entfernt, der Kuchen kräftig durchgemischt und nach und nach die Flüssigkeit unter Rühren wieder zugefügt werden, um einen Lack der richtigen Konsistenz zu erhalten. In vielen Fällen kann eine befriedigende Redispersion der Lackgrundmasse und des mattierend wirkenden Mittels in der Flüssigkeit selbst mit dieser zeitraubenden Methode nicht erreicht werden.

Ein anderer Nachteil der zur Zeit im Handel befindlichen Siliciumdioxid enthaltenden Materialien ist ihr niedriges Schüttgewicht. Dieses niedrige Schüttgewicht ist die Ursache dafür, daß der erhaltene Film schwächer und im allgemeinen weniger klar ist. Dies trifft insbesondere auf die Silicaaerogele zu.

Die Erfindung betrifft die Herstellung eines mattierend wirkenden Mittels auf Silicagelbasis, das sich für die Verwendung in Lacken u. dgl. eignet und neben verbesserten, mattierend wirkenden Eigenschaften in dem Lack oder ähnlichem Material auch bei längerer Lagerdauer suspendiert bleibt.

Das Verfahren der Erfindung umfaßt auch die Verwendung eines Silicahydrogels, das gewaschen, getrocknet und anschließend vermahlen wird, und ist dadurch gekennzeichnet, daß das gemahlene Gel mit einem inerten, farblosen, hochschmelzenden, mikrokristallinen Wachs imprägniert wird, das in dem zu verwendenden Lösungsmittel unlöslich ist. Das Wachs hält das Silicagel in dem flüssigen Lack während der Lagerung suspendiert, wahrscheinlich, indem es jedes Gelteilchen mit einer Schicht umgibt, die es mit dem Lacksystem unverträglich macht. Das Imprägnieren des Gels mit dem Wachs kann in der Weise durchgeführt werden, daß ein granuliertes Silicagel zunächst imprägniert und dann gemahlen oder daß ein feinteiliges Silicagel mit dem Wachs vermischt oder daß das Silicagel während des Vermahlens imprägniert wird.

Das mattierend wirkende Mittel der Erfindung wird aus einem Silicahydrogel hergestellt, das in üblicher Weise durch Mischen einer Alkalisilikatlösung mit einer Säure entsteht, wobei sich zunächst ein Hydrosol bildet, das beim Stehen in das Hydrogel übergeht. Das Hydrogel wird mit einer geeigneten Flüssigkeit von löslichen Salzen im wesentlichen freigeschrieben und anschließend in der üblichen Weise getrocknet. Danach wird das getrocknete Gel durch Erhitzen auf etwa 468 bis 538° aktiviert.

Erfindungsgemäß wird das aktivierte Silicagel mit mikrokristallinem Wachs imprägniert. Das Imprägnieren kann in verschiedener Weise durchgeführt werden. Nach einer möglichen Verfahrensweise wird das aktivierte Gel zunächst vermahlen, bis es in feinteiliger Form vorliegt, und dann mit dem Wachs in einer Kugelmühle oder irgendeiner anderen geeigneten Mischvorrichtung verarbeitet. Das Wachs wird in geschmolzenem Zustand in einer Menge von etwa 15 bis 30%, bezogen auf das Gesamtgewicht des mattierend wirkenden Mittels, zugeführt.

Nach einer anderen Ausführungsform führt man das aktivierte Gel und das geschmolzene Wachs gleichzeitig einer Mikromühle zu, in der das Gel während des Vermahlens mit dem Wachs imprägniert wird. Es handelt sich hierbei um eine Vorrichtung, in der das Vermahlen die Folge einer inneren Zerreißung ist. Die Zerkleinerung des festen Materials wird durch ein in Bewegung befindliches Medium, z. B. durch Dampf von verhältnismäßig hoher Temperatur oder durch heiße komprimierte Luft, bewirkt. Das Medium wird unter Druck so eingeführt, daß es in der Mahlkammer eine Durchwirbelung hervorruft. Hierbei werden die einzelnen Teilchen kontinuierlich mit hohen Geschwindigkeiten gegeneinandergeschleudert, was einen starken Zerkleinerungseffekt zur Folge hat. Führt man zusammen mit dem Gel auch das Wachs in die Vorrichtung ein, so findet gleichzeitig mit dem Zerkleinern ein Imprägnieren statt. Die Temperatur in der Mahlkammer soll so hoch sein, daß das Wachs im geschmolzenen Zustand gehalten wird, wodurch ein gleichmäßiges Imprägnieren erreicht wird. Das Produkt wird der Mühle bei einer entsprechend hohen Temperatur entnommen und schnell auf eine Temperatur abgekühlt, die unterhalb der Temperatur liegt, bei der sich das Wachs zersetzt, wenn es mit Luft in Berührung kommt. Eine derartige Zersetzung muß

vermieden werden, da hierdurch das Wachs verfärbt und die Klarheit des Lackfilmes nachteilig beeinflusst werden würde.

Für das erfindungsgemäße Verfahren wird ein farbloses, chemisch inertes, mikrokristallines Petroleumwachs benutzt, das in Lacklösungsmitteln und Wasser unlöslich ist. Seine Säure-, Jod- und Verseifungszahlen sind niedrig und liegen im Bereich von 0 bis 5. Es ist hochgesättigt, stellt ein Gemisch hochmolekularer Kohlenwasserstoffe mit vielen Seitenketten dar, wobei die Kohlenwasserstoffe zwischen 50 und 60 C-Atome im Molekül haben. Es hat einen hohen Schmelzpunkt von mehr als 80°, wodurch ein Glänzen verhindert wird, wenn der Lackfilm beim Polieren einer Reibung unterworfen wird.

An Hand der folgenden Beispiele soll das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutert werden.

### Beispiel 1

Durch Ansäuern einer Natriumsilikatlösung von 32,5° Bé mit einer Schwefelsäurelösung von 36° Bé wird ein 17%iges Silicahydrosol hergestellt, das sich in etwa 1 Stunde zu einem Hydrogel verfestigt. Das Hydrogel wird mit heißer, wässriger Ammoniaklösung gewaschen, anschließend in einem Kanaltrockner getrocknet und dann in einem indirekt beheizten Drehofen aktiviert. Die Aktivierung wird in einem Temperaturbereich zwischen etwa 510 und 538° durchgeführt. Der Gesamtgehalt an flüchtigen Bestandteilen des Endproduktes beträgt etwa 2,5%.

Das Gel wird anschließend einer Strömungsschleudermühle zugeführt, die unter Druck und bei einer Dampftemperatur von etwa 371° arbeitet. Gleichzeitig mit dem Gel wird das geschmolzene mikrokristalline Wachs in einem Verhältnis von 15 Gewichtsteilen Wachs auf 85 Gewichtsteile Silicagel mit gleichmäßiger Geschwindigkeit mittels einer stoßfreien Pumpe in die Mühle eingeführt. Das Imprägnieren des Gels findet während des Mahlens statt. Das Produkt wird aus der Mühle abgelassen, in einem wasserummantelten Schneckenförderer gekühlt und dann verpackt.

Das Produkt stellt ein sehr feines, weißes, frei fließendes, gleichmäßig mit Wachs überzogenes, unfühbares Pulver dar, daß im wesentlichen aus Siliciumdioxid und Wachs besteht. Der Gesamtgehalt an flüchtigen Anteilen bei 954° beträgt etwa 17%, das Schüttgewicht etwa 0,4 g/cm<sup>3</sup> und die Teilchengröße im Durchschnitt zwischen 9 und 13 µ.

Das Imprägnieren kann in ähnlicher Weise in einer Strömungsschleudermühle durchgeführt werden, wenn das Silicagel als ein Hydrogel in die Mühle eingeführt wird. Das Hydrogel kann bis etwa 90% Wasser enthalten. Unter den in der Mühle herrschenden Bedingungen erfolgt das Imprägnieren während des Trocknens und des Vermahlens des Gels. Das Endprodukt hat einen Feuchtigkeitsgehalt von etwa 8%.

### Beispiel 2

Eine Schwefelsäurelösung von 36° Bé wird mit einer Natriumsilikatlösung von 32,5° Bé gemischt. Das zunächst entstehende Hydrosol verfestigt sich zu einem Hydrogel, das gebrochen und mit heißem Wasser gewaschen wird. Anschließend wird das Gel getrocknet und bei 468 bis 496° aktiviert.

Danach wird das aktivierte Gel in einer Strömungsschleudermühle sehr fein vermahlen und mit heißem, geschmolzenem, mikrokristallinem Wachs in einer be-

heizten Kugelmühle in einem Verhältnis von 80 Gewichtsteilen Silicagel zu 20 Gewichtsteilen Wachs innig vermischt. Das Endprodukt bildet ein weißes, gleichmäßiges, unfühbares Pulver.

Das erfindungsgemäß erhaltene Mattierungsmittel weist gute mattierende Eigenschaften auf, wenn es in einem Alkydharnstofflack dispergiert wird und bildet keinen festen Bodensatz.

Das folgende Beispiel zeigt seine Verwendung in diesem Lacktyp.

### Beispiel 3

1 Gewichtsteil Harnstoff-Formaldehyd-Harz, 2 Gewichtsteile Alkydharz und 3 Gewichtsteile mit Wachs imprägniertes Mattierungsmittel werden in eine Kugelmühle eingeführt und so viel Verdünnungsmittel zugesetzt, daß ein Gemisch entsteht, dessen Viskosität nahezu 1000 cP beträgt. Die Charge wird 7 Stunden gemahlen, dann weiteres Verdünnungsmittel hinzugefügt und das Endprodukt nach weiterem 1stündigem Mahlen aus der Mühle entfernt.

Zur Probe wird auf schwarze Holzplatten ein 0,1 mm starker Film dieses Lackes aufgebracht, der über Nacht an der Luft trocknet und dann bei 121° 50 Minuten lang gehärtet wird. Die Untersuchung ergibt, daß der Lackfilm sehr klar ist und einen ausgezeichneten matten Überzug bildet.

Unter einem Mattierungsmittel wird ein Material verstanden, das bei Zusatz zu einem Oberflächenüberzug dessen Glanz vermindert, indem es das Licht zerstreut reflektiert. Das Maß der Lichtstreuung hängt von den besonderen Eigenschaften des im Einzelfall verwendeten Mittels und der Menge, in der dieses Mittel in dem Film enthalten ist, ab. Der Glanz eines Filmes oder umgekehrt die Streuung des von der Filmoberfläche reflektierten Lichtes wird in einem Gardner-60°-Spiegel-Glanzmesser gemessen. Zur Durchführung dieser Messungen wird ein Lichtstrahl

in einem Winkel von 60° auf die Oberfläche einer schwarzen Glasplatte gerichtet, die mit dem Lack überzogen ist. Wenn der Lackfilm eine vollkommen glänzende Oberfläche bildet, hat das reflektierte Licht dieselbe Intensität und denselben Austrittswinkel wie der einfallende Strahl. Diese Reflexion wird mit Spiegelreflexion bezeichnet. Einen Film, der das reflektierte Licht vollkommen zerstreut, nennt man »nicht spiegelnd«. Die Oberfläche eines mattierten Lackes reflektiert den Strahl auch in anderen Richtungen als der Einfallrichtung, und infolgedessen wird das reflektierte Licht zerstreut oder in eine Anzahl Strahlen geringerer Intensität, als sie der einfallende Strahl besitzt, aufgeteilt. Mit dem Gardner-60°-Spiegel-Glanzmesser wird nur die Intensität des Strahles gemessen, der mit demselben Winkel wie der einfallende Strahl (60°) reflektiert wird. Ein Vergleich der Intensität dieses reflektierten Strahles mit der Intensität des einfallenden Strahles zeigt das Maß der Streuung des reflektierten Lichtes und damit die Stumpfheit des Überzuges an. So kann beispielsweise ein klarer Lackfilm eine Spiegelglanzablesung von 85° ergeben, woraus hervorgeht, daß das reflektierte Licht nur wenig gestreut ist und der Film einen hohen Glanz hat. Wenn dem Lack ein Mattierungsmittel, z. B. das Mattierungsmittel der Erfindung, zugefügt wird, nimmt die Streuung des reflektierten Lichtes zu, und die Spiegelglanzablesung nimmt im umgekehrten Maße wie die Menge des in dem Film enthaltenen Mattierungsmittels ab.

Der Prozentgehalt Mattierungsmittel, der erforderlich ist, um ein gewisses Maß an Stumpfheit zu erzielen, ist ein Maß der Wirksamkeit des Mattierungsmittels. Die Wirksamkeit des erfindungsgemäß hergestellten Mattierungsmittels wurde mit anderen Mattierungsmitteln auf Siliciumdioxymbasis in einem Alkydharnstofflack verglichen. Die nachfolgende Tabelle zeigt die gemessenen Werte des Spiegelglanzes.

Tabelle I

Mattierungsmittel	Mattierungsmittel in dem Lack							
	14%	12%	10%	8%	6%	5%	4%	3%
	Spiegelglanzablesung							
Mit Wachs imprägniertes Silicagel..	11	15	19	24	31	36	42	57
handelsübliches Silicaaerogel .....	17	22	30	42	54	60	67	73
natürliches Siliciumdioxyd .....	42	47	52	58	65	68	73	79

Dieser Tabelle ist zu entnehmen, daß die Menge an mit Wachs imprägniertem Silicagel, die benötigt wird, um eine bestimmte Mattierung zu geben, sehr viel geringer ist als die, die an anderen Mattierungsmitteln, sowohl an Aerogel wie an natürlichem Siliciumdioxyd, benötigt wird.

Die erfindungsgemäß hergestellten Mattierungsmittel bleiben auch während der Anwendung in Suspension und weisen eine gute Verteilung in dem Film auf. Zwar ist nicht jedes Gelteilchen ganz mit Wachs überzogen, jedoch ist das Netzwerk der Poren, die die Gelstruktur ausmachen, mit Wachs gefüllt. Die in dem Lack sich absetzenden Teilchen vereinigen sich zu einem weichen, flockigen Bodensatz, der mit einem Minimum an Kraftaufwand gleichmäßig wieder dispergiert werden kann. Im allgemeinen ist es ausreichend, den Lackbehälter einige Male durchzuschütteln, um die Teilchen wieder zu dispergieren.

In der Tabelle 2 sind die Absetzeigenschaften der erfindungsgemäß hergestellten Mattierungsmittel im Vergleich mit anderen Mattierungsmitteln auf Siliciumdioxymbasis gezeigt, die in einen Alkydharnstofflack eingearbeitet sind. Die Absetzgruppen sind willkürlich unterteilt worden. Die Mattierungsmittel gehören zu Gruppe 1, wenn der Bodensatz durch ein- bis zweimaliges Durchschütteln mit der Hand wieder dispergiert werden kann, zu Gruppe 2, wenn die erneute Dispersion mit drei- bis sechsmaligem Durchschütteln mit der Hand bewirkt werden kann, zu Gruppe 3, wenn der Bodensatz mit sieben- und mehrfachen Durchschütteln mit der Hand wieder in Dispersion gebracht werden kann, und zu Gruppe 4, wenn eine erneute Dispersion durch Umschütteln nicht mehr bewerkstelligt werden kann. Die relative Höhe des Bodensatzes ist ein Anzeichen für die Fähigkeit des Mattierungsmittels, matte Überzüge zu bilden.

Tabelle 2

Mattierungsmittel	Absetzgruppe		Höhe des Bodensatzes	
	7%	14%	7%	14%
Mit Wachs imprägniertes Silicagel..	1	1	mittel	hoch
handelsübliches Silicaaerogel .....	4	4	niedrig	niedrig
natürliches Siliciumdioxyd .....	3	3	niedrig	niedrig

Wie diese Tabelle zeigt, kann das erfindungsgemäß hergestellte Mattierungsmittel leicht durch mehrmaliges Durchschütteln des Behälters mit der Hand dispergiert werden. Die anderen Mattierungsmittel setzen sich entweder zu einem harten Kuchen ab und können nicht wieder in Dispersion gebracht werden oder sie erfordern langes Schütteln, um sich wieder zu dispergieren.

Die Menge des Wachses auf und in dem Silicagel, die befriedigende Resultate gibt, beträgt 15 bis 30%. Bei höheren Wachskonzentrationen werden bessere Absetzeigenschaften erzielt, d. h., der Kuchen ist weicher und der Bodensatz höher. Wachsmengen über 30% vermindern jedoch die Härte des Filmes.

Das mit Wachs imprägnierte Mattierungsmittel auf Siliciumdioxydbasis ist ein Produkt von hoher chemischer Reinheit. Es ist den anderen synthetischen Siliciumdioxyd-Präparaten hinsichtlich der Mattierungswirksamkeit und der Absetzeigenschaften wesentlich überlegen. Es setzt sich zu einem weichen Kuchen ab, der schnell wieder in Dispersion gebracht werden kann. Im Vergleich zu den zur Zeit im Handel befindlichen synthetischen Siliciumdioxydpräparaten ermöglicht es auf Grund seines höheren Schüttgewichtes eine größere Mahlkapazität. Außerdem weisen Filme mit diesem Mattierungsmittel eine befriedigende Klarheit, Zähigkeit, Widerstandsfähigkeit und Dauerhaftigkeit auf, ohne daß das Mattierungsmittel die Farbe des Films beeinflusst.

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Silicagel-Mattierungsmitteln, die sich für die Verwendung in Lacken u. dgl. eignen, dadurch gekennzeichnet, daß ein getrocknetes und gemahlenes Silicagel mit einem inerten, farblosen, hochschmelzenden, mikrokristallinen Wachs, das in dem zu verwendenden Lösungsmittel für Lacke u. dgl. unlöslich ist,

bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt des Wachses imprägniert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß von Silicahydrogel ausgegangen und dieses durch Trocknen in Silicagel übergeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Imprägnierwachs in einer Menge von etwa 15 bis 30% angewendet wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Imprägnieren des Gels während des Mahlens durchgeführt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gel und das Wachs gleichzeitig in die Mahlkammer einer Strömungsschleudermühle eingeführt werden, wobei das Gel gleichzeitig zerkleinert und gleichmäßig mit dem Wachs imprägniert wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß von Silicahydrogel ausgegangen wird und dieses gleichzeitig mit dem Wachs in die Mahlkammer einer Strömungsschleudermühle eingeführt wird, wobei das Hydrogel gleichzeitig getrocknet, gemahlen und mit dem Wachs imprägniert wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das mit Wachs imprägnierte Gel schnell auf eine Temperatur abgekühlt wird, die unterhalb der Temperatur liegt, bei der das Wachs in Anwesenheit von Luft Zersetzen erleidet.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das imprägnierte Mattierungsmittel zu einem feinteiligen, frei fließenden, unfühlbaren Pulver vermahlen wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Mattierungsmittel bis zu einem Schüttgewicht von 0,4 g/cm<sup>3</sup> vermahlen wird.